

# IMPROVED MANUFACTURE OF AROMATIC CARBONATE

Publication number: JP60173016

Publication date: 1985-09-08

Inventor: BIKUTAA MAAKU

Applicant: GEN ELECTRIC

Classification:

- international: C08G63/00; C07C68/06; C07C69/96; C08G64/20; C08G63/00;  
C07C68/00; C07C69/00; C08G64/00; (IPC1-7): C08G63/62

- european: C07C68/06; C07C69/96

Application number: JP19840274198 19841227

Priority number(s): US19830555895 19831227

Also published as:



US4609501 (A1)

DE3445553 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP60173016

Abstract of corresponding document: **US4609501**

An improved process for the preparation of aromatic carbonates selected from aliphatic aromatic carbonates and diaromatic carbonates comprising reacting at least one phenolic compound with at least one dialiphatic carbonate or at least one aliphatic aromatic carbonate in the presence of a catalytic amount of a catalyst comprised of (i) at least one Lewis acid, and (ii) at least one protic acid.

.....  
Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

④ 日本国特許庁(JP)

⑤ 特許出願公開

## ⑥ 公開特許公報(A)

昭60-173016

⑦ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 G 63/62識別記号 庁内整理番号  
6537-4J

⑧ 公開 昭和60年(1985)9月6日

審査請求 有 発明の数 1 (全1頁)

⑨ 発明の名称 芳香族カーボネートの改良製造方法

⑩ 特 願 昭59-274198

⑪ 出 願 昭59(1984)12月27日

優先権主張 ⑫ 1983年12月27日 ⑬ 米国(U S) ⑭ 565895

⑯ 発 明 者 ビクター・マーク アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、マリー  
ゴールド・コート、701番⑰ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリ アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ  
ック・カンパニー イ、リバーロード、1番

⑱ 代 理 人 弁理士 生 沼 徳二

## 要 綱 要

## 1. 発明の名称

芳香族カーボネートの改良製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 触媒量の触媒の存在下でフェノール化合物を芳香族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートと反応させることからなる、脂肪族芳香族カーボネートおよび芳香族カーボネートから選択された芳香族カーボネートの改良された製造方法において、(i)少なくとも1種のハイス種と(ii)少なくとも1種のプロトン種との協同的触媒効果を触媒として用いることを特徴とする方法。

(2) 前記触媒量が、使用する芳香族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートの量を基準として、約0.1〜約2.0重量%の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 前記ハイス種と前記プロトン種の前記協同的触媒作用中の前記ハイス種と前記プロトン種の重量比が約1:1〜約1:10であることを特徴

とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(4) 前記プロトン種が無機プロトン種から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(5) 前記無機プロトン種がHCl、HBr、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、およびH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の方法。

(6) 前記プロトン種が有機プロトン種から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(7) 前記有機プロトン種が有機メルカプタン種から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載の方法。

(8) 前記有機メルカプタン種がアルキルメルカプタン種から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の方法。

(9) 前記有機メルカプタン種がアリールメルカプタン種から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の方法。

(10) 前記有機プロトン種が有機メルカプタン種か

ら提供されることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の方法。

と発明の詳細な説明

#### 発明の背景

従来、ジ脂肪族カーボネート、脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートのような有機カーボネート類は、一般に触媒を用、たとえば有機塩基または無機塩基の存在下でフェノール類またはアルコール類とホスゲンとを反応させて製造されている。しかし、ホスゲンは毒性であるため、これらの有機カーボネートの製造に際しホスゲンの使用を避けることを望ましいことがある。

ジアルキルカーボネート（炭酸ジアルキルエステル）のようなジ脂肪族カーボネート類はアルコール類からホスゲンを使用しない別の経路、すなわち一酸化炭素と炭素を用いて塩基的に製造し得るので、これらのジ脂肪族カーボネートとフェノール類から脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートをホスゲンを用いないで製造することが可能である。ホスゲンを使用しない

のようなプロセスは米国特許第4,014,514号および第4,118,722号に開示されている。これらの特許に開示されているのは、メキス酸および無機金属化合物から選択される塩基の存在下でのジアルキルカーボネートとフェノール類からのアルキルアリアルカーボネートおよびジアリアルカーボネートの製造である。

しかしながら、ジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造するための、現在利用可能な方法よりも有効かつ効率的であるホスゲンを使用しない方法が開発されれば大いに有用であろう。したがって、本発明の目的は、ジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造するための上記の如きホスゲンを使用しないエステル交換方法を提供することである。

#### 発明の概要

本発明は、

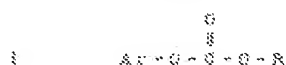
- (i) 少なくとも1種のメキス酸、および
- (ii) 少なくとも1種のプロトン酸

の有機的塩和物からなる触媒系を触媒として使用してジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造するエステル交換プロセスに関する。

#### 発明の説明

本発明は脂肪族カーボネートから芳香族カーボネートを製造するための改良されたエステル交換方法を対象としており、その特徴とするところは、(i) 少なくとも1種のメキス酸と(ii) 少なくとも1種のプロトン酸との有機的塩和物からなる触媒系を触媒として存在させて反応を実施することである。

本発明の方法によって製造し得る芳香族カーボネート類には脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートが含まれる。脂肪族芳香族カーボネートは次の一般式で表わし得る。

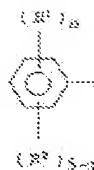


ここで、Rは一般に脂肪族炭化水素基から選択され、Arは一般に芳香族基である。

Rが表わす好ましい一般の脂肪族炭化水素基

はアルキル基およびシクロアルキル基である。好ましいアルキル基は炭素原子を1〜約12個含有するものであり、これらのアルキル基には直鎖のアルキル基および分枝アルキル基が含まれる。これらのアルキル基の非限定例のいくつかにはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシルおよびヘプチルが含まれる。好ましいシクロアルキル基は炭素原子を3〜約7個含有するものであり、これらシクロアルキル基の非限定例のいくつかとしてはシクロプロpan、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルが含まれる。

Arで表わされる一般の芳香族基には炭素原子を6〜12個含有するアリアル基が含まれ、フェニル、ナフチルおよびビフェニルが含まれる。好ましいアリアル基は次の一般式で表わされるものである。



ここで、 $R^1$  は、それぞれ独立に、一価の炭化水素基およびハロゲン基から選択され、 $R^2$  は水素であり、 $n$  は0～5の値を有する整数である。

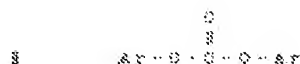
$R^1$  が含む一価の炭化水素基はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルブキル基およびアルカリール基が含まれる。

$R^1$  が含む好ましいアルキル基は炭素原子を1～約12個含有するものであり、これらには直鎖および分枝アルキル基が含まれる。 $R^1$  が含む好ましいシクロアルキル基は炭素原子を4～約7個含有するものである。好ましいアリール基は炭素原子を6～12個含有するものであり、フェニル、メフェニルおよびナフチルが含まれる。 $R^1$  で表わされる好ましいアルブキルおよびアルカリール基は炭素原子を7～約14個

含有するものである。

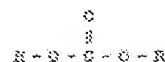
$R^1$  が含む好ましいハロゲン基は塩素および臭素である。

ジ芳香族カーボネート類は次の一般式で表わし得る。



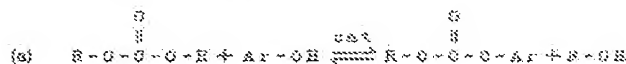
ここでArは上記に定義したものである。

本発明の脂肪族芳香族カーボネートを製造するには、本発明の触媒を触媒量で存在させて、一般式：Ar-OH（式中Arは前記定義のとおりである）のフェノール類を、一般式：



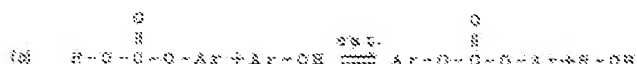
（式中Rは前記定義のとおりである）のジ脂肪族カーボネートと反応せしめればよい。

このフェノール類とジ脂肪族カーボネートの反応は次式で表わし得る。



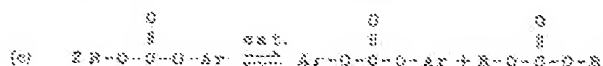
ここで、RおよびArは前記定義のとおりであり、cat.は触媒量の本発明の触媒である。

本発明のジ芳香族カーボネートの製造方法には2通りあり、そのいずれでもよい。第1の方法では、上記のようにして生成した脂肪族芳香族カーボネートを触媒量の本発明の触媒の存在下でフェノール類と反応させる。この反応は次の一般式で表わし得る。



ここで、R、Arおよびcat.は前記定義のとおりである。

第2の方法では、本発明の触媒の触媒量を存在させて行なわれる脂肪族芳香族カーボネートそれ自身の間のまたはそれと他の脂肪族芳香族カーボネートとの間の反応がなされる。この反応は次の一般式で表わすことができる。



ここで、Ar、Rおよびcat.は前記定義のとおり

である。

式例、(d)および(e)で示される反応は、標準平衡の存在下または不在下で約0.01～約1000で、好ましくは約1.00で～約2.00の無度で実施し得る。これらの反応は大気圧以下から大気圧以上の範囲の圧力、たとえば約0.1～約10気圧で行なうことができる。これらの反応は大気圧で容易に進行する。

式例(f)および(g)で示される反応は平衡反応であるので、反応が完了するまで連続的に平衡を移動するように生成するアルコールを除去すると有利である。アルコールは蒸留によって除去するのが最も便利であるので、式例(f)および(g)で示される式例中の反応体を適宜に選択して、触媒物のR-OHの沸点が反応体Ar-OHの沸点より低く、したがって生成と同時に除去され得るようにするのが望ましい。このため、本発明のプロセスでは、低沸点のジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートが好ましい反応体である。すなわち、式1の脂肪族芳香族カーボネートおよび前記の脂肪族

ーボネート中のリは炭素原子を1つ約4個含む  
る低級アルキル基である。

式(1)で示される反応によるジ芳香族カーボ  
ネートの製造もまた、同等産物であるジ脂肪族カー  
ボネートの製造によって完了させるのが便利であ  
ろう。このため、脂肪族芳香族カーボネート反応  
体は、同時に生成するジ脂肪族カーボネートがた  
やすく除去されるように、低級脂肪族芳香族カ  
ーボネートであるのがより好ましい。すなわち、  
脂肪族芳香族カーボネート中のリは炭素原子を1  
つ約4個含む低級アルキル基である。

本発明のジ芳香族カーボネートの製造に際し  
ては、反応プロセスを連続的にして同一反応容  
器で行なうと好ましい。すなわち、ジ脂肪族カー  
ボネートとフェノール類の反応で脂肪族芳香族カ  
ーボネートが生成したら、これを反応容器から取  
り出すことなく、同一反応容器内で更にフェノ  
ール類と反応させてジ芳香族カーボネートを生成さ  
せる。

ジ芳香族カーボネートと製造するでは通常上

ジ脂肪族カーボネートとフェノール類とフェノール類2  
種を必要とするが、実際上は一般式フェノール  
反応体を連続的に用いるのが好ましい。すなわち、  
たとえばジ脂肪族カーボネートとフェノール類と  
反応させて脂肪族芳香族カーボネートと製造する  
又はフェノール類を連続的に用いるのが一般に好ま  
しく、同様にフェノール類と脂肪族芳香族カー  
ボネートと反応させてジ芳香族カーボネートを製造  
する際にも連続的にフェノール類を使用するのが好  
ましい。一般にジ芳香族カーボネートの製造では  
連続プロセスを用いるのが好ましいので、使用す  
るジ脂肪族カーボネート反応体1モル毎に2モル  
より多いフェノール類を使用するのが好ましい。

本明細書中に記載した交換反応に使用する本  
発明の酸媒の量は酸量である。酸量とは、ジ  
脂肪族カーボネートとフェノール類から脂肪族芳  
香族カーボネートを製造する際、または脂肪族芳  
香族カーボネートとフェノール類からジ芳香族カ  
ーボネートを製造する際のエステル交換反応を酸  
媒するのに有効な量を意味する。この量は一般に、

使用するジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香  
族カーボネート反応体の量に基づいて、約2.0  
〜約2.5重量%、好ましくは約2.1〜約2.3重量  
%の範囲である。

本発明の酸媒は(1)少なくとも1種のハイス酸  
と(2)少なくとも1種のプロトン酸との物理的混合  
物からなる。

ハイス酸は通常知られており、ハイス酸の  
物理的に許容されている定義によると、本質的に  
は、電子対を受け入れて共有結合を形成すること  
ができる物質である。すなわち、ハイス酸は電子  
対受容体である。ハイス酸のいくつかの非限定例  
としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{VO}_2$ 、  
 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、および $\text{NiO}$ 。(た  
だし、 $\text{H}_2$ は水素、 $\text{AcO}^-$ はアセトン、 $\text{AlkO}^-$ は  
アルキルオキシである)が含まれる。

プロトン酸は通常知られており、プロトン  
酸の通常的に認められている定義によると、本質  
的にはプロトンを出す物質、すなわちプロトン供  
与体である。より特定の例は、水素を含む、こ

の水素が酸性を条件すで水素イオン、 $\text{H}^+$ 、すな  
わちプロトンを提供する物質である。プロトン酸  
では無機プロトン酸と有機プロトン酸が含まれ  
る。特に有用な有機プロトン酸は有機スルホン酸  
である。プロトン酸の非限定例のいくつかとして  
は、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、メタンス  
ルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペン  
タフルオロメタンスルホン酸、メタンホスホン酸および $\text{RBr}$   
が含まれる。

本発明の酸媒系を形成するハイス酸とプロト  
ン酸の混合物は、この混合物の酸媒活性を高める  
かまたは改良するのに有効な量のプロトン酸を含  
有する。通常この混合物は、ハイス酸対プロトン  
酸の重量比が約20:1〜約1:5であるように  
調整を含む。

従って、少なくとも1種のハイス酸と少なく  
とも1種のプロトン酸の物理的混合物からなる本発  
明の酸媒系はいずれのエステル交換反応を触媒す  
るのにも有効であると思われる。すなわち、本明  
細書の開示および実施例はジ脂肪族カーボネート

から脂肪族芳香族カーボネートを製造する例および脂肪族芳香族カーボネートから芳香族カーボネートを製造する例に関して記載したが、この製造法はエステル交換プロセスによる他のエステル類の製造にも有効であると考えられる。

本発明の製造法は、少なくとも1種のメイス酸と少なくとも1種のプロトン酸を物理的混合物として含有している。すなわち本発明の系は、たとえば、プロトン酸1種と混和した種1種のメイス酸を含有してもよいし、あるいは1種のプロトン酸と混和した2種の異なるメイス酸、1種のメイス酸と混和した2種の異なるプロトン酸、または、2種以上の異なるプロトン酸と混和した2種以上の異なるメイス酸を含有していてもよい。

#### 好ましい具体例の説明

本発明をより詳細にかつ明らかに説明するため以下に実施例を記載する。これらの実施例は、本明細書中に開示した特許請求の範囲を定義した本発明を限定するものではなく、単に本発明を示すためだけのものである。

メチルアルコールを連続的に集めその量を記録する。反応を7時間続け、7時間の反応時間の終了時に反応混合物を秤量し、メチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートをガスクロマトグラフフイーによって分析する。結果は後述の表1に示す。

#### 実施例2

本実施例1の手順を繰り返すが、ただし、ホリ〔メキン(ジブチルスタンニレン)〕触媒4gの代わりにメレイン酸ジブチルエステル4gを使用する。結果は後述の表1に示す。

#### 実施例3

ホリ〔メキン(ジブチルスタンニレン)〕触媒4gの代わりにジブチルジブチルエステル4gを使用する以外は後述の実例1の手順を繰り返す。結果は後述の表1に示す。

以下の実施例は、本発明の方法に従った脂肪族芳香族(アルキルブリー)カーボネートおよび芳香族(ジブチル)カーボネートのジブチル(ジブチル)カーボネートからの製造例を示

す。次の実施例1〜3は、メイス酸触媒のみを用いたジブチル(ジブチル)カーボネートからの脂肪族芳香族(アルキルブリー)カーボネートおよび芳香族(ジブチル)カーボネートの製造例を示す。これらの実施例は、本発明の製造から見られるものであり、比較のためだけのものである。

#### 実施例1

機械式スターラーと、温度計と、ガラス製触媒が入っており温度計と触媒冷却器の付いた蒸留ヘッドでフタをした長さ1フィートのカラムとを備えた500ccのメソックスフロート、フェノール100g(2.0モル)とホリ〔メキン(ジブチルスタンニレン)〕触媒4gを入れ、この混合物を攪拌しながら100℃で加熱する。この温度に達したら蒸留漏斗からジブチルカーボネート20g(0.2モル)を滴下して加える。ジブチルカーボネートの添加は、容器温度を100℃またはこの付近に維持するように連続で行なう。ジブチルカーボネートの添加終了後約1時間加熱したメ

ス。使用した触媒はメイス酸とプロトン酸の物理的混合物である。

#### 実施例4

ガラス製触媒器を入れ、温度計と触媒冷却器のついた蒸留ヘッドでフタをした長さ1フィートのカラムと、機械式スターラーと、温度計とを備えた500ccのメソックスフロート、フェノール100g(2.0モル)と、メレイン酸ジブチルエステル4gおよびメタンスタンニレン酸10gから成る触媒系4.2gとを入れ、この混合物を攪拌しながら100℃まで加熱する。この温度に達したらジブチルカーボネート20g(0.2モル)を蒸留漏斗から滴下して加える。このジブチルカーボネートを添加する際には、ポットの温度が100℃またはその付近に維持されるような温度で加える。ジブチルカーボネートの添加終了後約1時間加熱したメチルアルコールを連続的に集め、その量を記録する。反応を7時間続け、7時間の反応終了時に反応混合物を秤量し、メチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートをガ

マイクロマトグラフィーによって分析する。結果を表1に示す。

#### 実施例5

従来実施例4の手順を繰り返すが、ただし、実施例4の酸媒系4.2.5.7の代わりに、マレイン酸ジブチルスズ4.4.7とメタンスルホン酸4.5.7から成る酸媒系4.5.7を使用する。結果を表1に示す。

#### 実施例6

従来実施例4の酸媒系4.2.5.7の代わりに、ジ酢酸ジブチルスズ4.4.7とメタンスルホン酸4.5.7から成る酸媒系4.5.7を使用する以外は、従来実施例4の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

#### 実施例7

従来実施例4の手順を繰り返すが、実施例4の酸媒系4.2.5.7の代わりにポリ(オキシジブチルスチレン)4.4.7と0.8%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>4.5.7から成る酸媒系4.5.7を使用する。結果を表1に示す。

実施例	酸 媒 系 (g)		炭酸アルコール (g)			アルキルアリアルカーボネート	シアリアルカーボネート
						(モル%)	(モル%)
	ルイス酸	ブロン酸	5時間	5時間	7時間	7時間	7時間
1	4.0	0	0	0.5	10.5	4.0	4.0
2	4.0	0	2.5	4.4	4.6	2.7	3.3
3	4.0	0	3.8	5.9	5.7	3.1	3.0
4	4.0	0.25	4.0	10.4	11.6	14.0	2.5
5	4.0	0.5	3.0	5.3	10.7	4.7	1.3
6	4.0	0.5	2.5	4.8	4.2	1.5	0.9
7	4.0	0.5	4.3	9.6	12.4	3.7	4.9

表1のデータから明らかなように、本発明の方法、すなわちルイス酸とプロトン酸の協同的場合からなる触媒系を使用する方法は、ジブチル炭酸カーボネートから酢酸炭酸カーボネートおよびジブチル炭酸カーボネートを製造する際、ルイス酸のみからなる触媒系を使用する方法よりも効率的である。たとえば、実施例1と実施例4および7とを比較するとわかるように、本発明の方法では、酢酸炭酸カーボネートとジブチル炭酸カーボネートの両方が本発明の範囲から外れる方法よりも多量に生成する。実施例2と実施例5を比較するとわかるように、本発明の方法によると、ジブチル炭酸カーボネートと酢酸炭酸カーボネートの合計量が触媒としてルイス酸のみを使用する従来技術による方法よりも多くなる。実施例3と実施例6の比較によって示されるように、本発明の触媒系を使用する方法では、ジブチル炭酸カーボネートと酢酸炭酸カーボネートのいずれも触媒としてルイス酸のみを使用する方法よりも多量に得られる。

上述の教示に照らして本発明の他の修正および

び変更が可能であることは明らかである。したがって、本発明の上記特定具体例にかいて特許請求の範囲に定義した本発明の範囲内で変更をなし得るものと理解されたい。

特許出願人 住友化学工業株式会社  
代理人 (7820) 生 田 敏 二